

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

-- BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | | |
|--|--|--|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01J 23/56, C10G 35/095 | | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 99/22864 (43) Date de publication internationale: 14 mai 1999 (14.05.99) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02329 (22) Date de dépôt international: 30 octobre 1998 (30.10.98) | | (81) Etats désignés: CA, CN, JP, KR, MX, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (30) Données relatives à la priorité: 97/13689 31 octobre 1997 (31.10.97) FR | | Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> | |
| (71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR). | | | |
| (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): LE PELTIER, Fabienne [FR/FR]; 61 bis, rue Sophie Rodrigues, F-92500 Rueil Malmaison (FR). DEVES, Jean-Marie [FR/FR]; 30, allée des Vergers, F-78540 Vernouillet (FR). CLAUSE, Olivier [FR/FR]; 1, rue du Chef Saint Jean, F-78400 Chatou (FR). KOLENDA, Frédéric [FR/FR]; 11, rue de l'Eglise, F-69340 Francheville le Haut (FR). BRUNARD, Nathalie [FR/FR]; 11, rue de l'Eglise, F-69340 Francheville le Haut (FR). | | | |
| (74) Mandataire: ELMALEH, Alfred; Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR). | | | |

(54) Title: HOMOGENEOUS CATALYTIC BED AND METHOD FOR TRANSFORMING HYDROCARBONS INTO AROMATIC COMPOUNDS WITH SAID BED

(54) Titre: LIT HOMOGENE DE CATALYSEUR ET PROCEDE DE TRANSFORMATION D'HYDROCARBURES EN COMPOSES AROMATIQUE AVEC LEDIT LIT

(57) Abstract

The invention concerns a homogeneous catalytic particle bed, said catalyst comprising at least an amorphous matrix, at least a noble metal, at least an additional metal M and at least a halogen, and in which, for one catalyst particle: C_{pt} is the local concentration in noble metal; C_M is the local concentration in additional metal M; C_x is the local concentration in halogen; catalyst particle bed, wherein the local dispersion of the value C_{pt}/C_M or C_{pt}/C_x is said to be homogeneous along a particle diameter, which means that at least 70 % of the values C_{pt}/C_M or C_{pt}/C_x varies at most by 30 % from the mean local ratio. The invention also concerns a method for transforming hydrocarbons into aromatic compounds with said catalyst such as a method for reforming petroleum products and the method for producing aromatics.

(57) Abrégé

L'invention concerne un lit homogène de particules d'un catalyseur, ledit catalyseur comprenant au moins une matrice amorphe, au moins un métal noble, au moins un métal additionnel M et au moins un halogène, et dans lequel, pour une particule de catalyseur, C_{pt} est la concentration locale en métal noble, C_M est la concentration locale en métal additionnel M, C_x est la concentration locale en halogène, lit de particules de catalyseur, dans lequel la dispersion locale de la valeur C_{pt}/C_M ou C_{pt}/C_x est dite homogène le long d'un diamètre de particule, ce qui correspond à ce que au moins 70 % des valeurs C_{pt}/C_M ou C_{pt}/C_x s'écartent d'au plus 30 % du rapport moyen local. L'invention concerne également un procédé de transformation d'hydrocarbures en composés aromatiques avec ce catalyseur tel que le procédé de réformage des essences et le procédé de production d'aromatiques.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|--|----|---------------------------------------|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lithuanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Brésil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Cameroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakhstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

LIT HOMOGENE DE CATALYSEUR ET PROCEDE DE TRANSFORMATION D'HYDROCARBURES EN COMPOSES AROMATIQUES AVEC LEDIT LIT

La présente invention concerne un lit homogène et des particules de catalyseur à effets bimétallique et bifonctionnel améliorés, les particules de catalyseur présentent des fluctuations locales en composition réduites, ce qui se traduit par des performances catalytiques, en particulier, des activités et des rendements essence très améliorés. Un tel lit est dit "homogène à l'échelle du micron". De telles particules peuvent même être dites "homogènes à l'échelle du nanomètre". L'invention a également pour objet un procédé de transformation d'hydrocarbures en composés aromatiques avec ce catalyseur, tel que le procédé de reformage des essences et le procédé de production d'aromatiques.

Les catalyseurs de réformage des essences et/ou de production d'aromatiques sont bien connus. Ils contiennent généralement une matrice, au moins un métal noble de la famille du platine, au moins un halogène et au moins un métal promoteur, encore appelé métal additionnel.

Parmi les métaux promoteurs, sont plus particulièrement utilisés l'étain pour les procédés régénératifs et le rhénium pour les procédés en lit fixe.

Les catalyseurs de réformage des essences et/ou de production d'aromatiques sont des catalyseurs bifonctionnels présentant deux fonctions essentielles pour l'obtention de performances correctes : une fonction hydro-déshydrogénante qui assure la déshydrogénération des naphtènes et l'hydrogénéation des précurseurs de coke, et une fonction acide qui assure l'isomérisation des naphtènes et des paraffines et la cyclisation des paraffines longues. La fonction hydro-déshydrogénante peut être assurée par un oxyde tel l'oxyde de molybdène Mo₀₃, l'oxyde de chrome Cr₂O₃ ou l'oxyde de gallium Ga₂O₃, ou par un métal de la colonne 10 (Ni, Pd, Pt). Il est connu que les métaux, en particulier le platine, sont nettement plus actifs que les phases oxydes pour les réactions d'hydro-déshydrogénéation, c'est la raison pour laquelle les catalyseurs métalliques ont remplacé les catalyseurs oxydes supportés en reformage des essences et /ou production d'aromatiques Toutefois, les métaux tels le Ni, dans une moindre mesure le palladium et le platine, présentent également une activité hydrogénolysante au détriment du rendement en essence souhaitable en reformage des essences et/ou production d'aromatiques. Cette activité hydrogénolysante peut

être fortement réduite, donc la sélectivité du catalyseur augmentée, par l'ajout d'un second métal tel l'étain. Par ailleurs, l'ajout d'un second métal tel l'iridium ou le rhénium augmente les propriétés hydrogénantes du platine, ce qui favorise l'hydrogénéation des précurseurs de coke donc la stabilité du catalyseur. Ces diverses 5 raisons ont favorisé le succès des catalyseurs bimétalliques par rapport aux catalyseurs monométalliques de première génération. Plus récemment, des catalyseurs trimétalliques ont été introduits, qui permettent de préserver la stabilité accrue des catalyseurs bimétalliques en augmentant les sélectivités essence de ces catalyseurs.

10

L'augmentation de la sélectivité peut ainsi être atteinte par divers moyens. On citera dans l'art antérieur, le brevet US 5 128 300 qui préconise pour des extrudés de catalyseur, une répartition homogène de l'étain avec une composition locale ne fluctuant pas de plus de 25 % autour de la teneur moyenne en étain, celle-ci étant de 15 0,1 - 2 % pds du catalyseur.

20

Nous avons découvert, et ceci constitue l'objet de la présente invention, que les performances du catalyseur pouvaient être nettement améliorées pas seulement en limitant la variation d'un seul élément, mais en contrôlant les fluctuations relatives du rapport des concentrations (compositions) du métal noble (platine) et du métal additionnel d'une part et/ou des concentrations (des compositions) du métal noble (platine) et de l'halogène d'autre part. Il est ainsi obtenu une homogénéité de l'effet bimétallique métal noble - métal additionnel et/ou de l'effet bifonctionnel métal noble-acide, au niveau du lit de particules, qui améliore les performances globales du 25 procédé dans lequel est appliqué ce catalyseur.

30

Plus précisément, l'invention concerne un catalyseur comprenant au moins une matrice amorphe, au moins un métal noble, au moins un métal additionnel M et au moins un halogène, et dans lequel, pour une particule de catalyseur,

C_{Pt} est la concentration locale en métal noble,

C_M est la concentration locale en métal additionnel M,

C_X est la concentration locale en halogène,

catalyseur sous forme d'un lit homogène de particules de catalyseur dans lequel la dispersion locale de la valeur C_{Pt}/C_M ou C_{Pt}/C_X est dite homogène ce qui correspond, 35 à ce que au moins 70 % des valeurs C_{Pt}/C_M ou C_{Pt}/C_X pour le lit de particules de catalyseur s'écartent d'au plus 30 % du rapport moyen local.

La matrice amorphe du catalyseur est généralement un oxyde réfractaire tel que les oxydes de magnésium, de titane, de zirconium, l'alumine, la silice pris seuls ou en mélange entre eux. Le support préféré contient de l'alumine ou est de l'alumine.

5 Pour les réactions de reformage des essences et/ou de production d'aromatiques, la matrice préférée est l'alumine, et avantageusement sa surface spécifique est de 50-600 m²/g et de préférence 150-400 m²/g.

Le catalyseur contient également au moins un métal noble de la famille du platine (Pt, 10 Pd, Rh, Ir), et de préférence le platine. Avantageusement le catalyseur peut contenir un métal noble (tel que Pt) et en outre de l'iridium.

Le métal additionnel M est choisi dans le groupe formé par l'étain, le germanium, le plomb, le gallium, l'indium, le thallium, le rhénium, le manganèse, le chrome, le 15 molybdène et le tungstène. Dans le cas des procédés de reformage des essences et/ou de production d'aromatiques régénératifs en lit mobile, le métal préféré est l'étain, et très avantageusement il est associé au platine (catalyseurs contenant Pt, Sn) et encore plus avantageusement, le catalyseur contient en outre du tungstène (catalyseurs contenant Pt, Sn, W).

20 Dans les procédés en lit fixe, le métal préféré est le rhénium, et très avantageusement il est associé au platine (catalyseurs contenant Pt, Re) et encore plus avantageusement le catalyseur contient de l'indium (catalyseurs contenant Pt, Re, In), et en outre du tungstène peut être présent (catalyseurs contenant Pt, Re, W ou Pt, Re, In, W).

L'halogène est choisi dans le groupe formé par le fluor, le chlore, le brome et l'iode. Le chlore est préféré.

30 Le catalyseur contient généralement de 0,01 à 2 % pds de métal noble, de 0,1 à 15 % d'halogène et 0,005 à 10 % de métal additionnel. De façon préférée, selon l'invention, le catalyseur contient au plus 2 % de métal additionnel M, et très avantageusement plus de 0,1 % dudit métal. Dans ces conditions préférées, le catalyseur présentera les meilleures performances dues à l'effet bimétallique optimisé.

Notons également que de façon préférée, le catalyseur mis en oeuvre dans les procédés de réformage des essences et/ou de production d'aromatiques, ne contient pratiquement pas d'alcalin.

5 Le catalyseur se présente dans le lit sous forme de particules qui peuvent être des billes, extrudés, trilobes ou toute forme communément utilisée.

On appelle C_{Pt} la concentration locale en métal noble, (exprimée en % pds) (le métal noble n'étant pas nécessairement du platine), C_M la concentration locale (en pds) du métal additionnel et C_x la concentration locale (en pds) en halogène.

On pourrait tout aussi bien exprimer les concentrations en % atomique, les fluctuations relatives étant les mêmes.

15 La composition globale du catalyseur peut être déterminée par fluorescence X sur le catalyseur à l'état pulvérulent ou par absorption atomique après attaque acide du catalyseur.

20 La mesure de la composition locale, à l'échelle du micron, par opposition à la composition globale du catalyseur, peut s'effectuer par microsonde électronique et complétée éventuellement par STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Cette mesure peut s'effectuer en déterminant les teneurs en platine et métal additionnel sur des zones de quelques microns cubes le long du diamètre d'une particule de catalyseur qu'on appelle unités de mesure. Cette mesure permet 25 d'évaluer la répartition macroscopique des métaux à l'intérieur des particules.

30 Les analyses sont conduites sur une microsonde électronique JEOL JXA 8800 (appareillage préféré) ou éventuellement sur CAMEBAX type Microbeam, chacune équipée de 4 spectromètres à dispersion de longueur d'onde. Les paramètres d'acquisition sont les suivants : tension d'accélération 20 kV, courant 30 nA., raies Pt M α , Sn L α , Cl K α , et temps de comptage 20 s ou 40 s selon le niveau de concentration. Les particules (et dans le cas des figures ce sont des billes) sont enrobées dans de la résine puis polies jusqu'à leur diamètre.

35 On notera que l'appellation "diamètre" ne se réfère pas uniquement à une forme en bille ou en extrudé, mais plus généralement à toute forme de particule ; est dénommé

diamètre, en fait, la longueur représentative de la particule sur laquelle est effectuée la mesure.

Les analyses sont effectuées sur un échantillon représentatif du lit ou du lot de 5 catalyseur qui sera utilisé pour un lit catalytique. On a considéré que les analyses devraient être faites sur au moins 5 particules avec au moins 30 mesures par particule, uniformément réparties le long du diamètre.

On appelle C_{Pt} la concentration locale en métal noble (exprimée en % pds) (le métal noble n'étant pas nécessairement du platine), C_M la concentration locale (en pds) du métal additionnel et C_X la concentration locale (en pds) en halogène.

On pourrait tout aussi bien exprimer les concentrations en % atomique, les fluctuations relatives étant les mêmes.

15 A partir des mesures locales de C_{Pt} , C_M et C_X (mesures correspondant à une position déterminée sur le diamètre d'une particule) les rapports locaux C_{Pt}/C_M et/ou C_{Pt}/C_X peuvent être calculés.

20 Pour chaque position radiale, un rapport local moyen $[C_{Pt}/C_M]_m$ et/ou $[C_{Pt}/C_X]_m$ est calculé (moyenne des rapports locaux correspondant à différentes particules).

On peut ainsi déterminer les valeurs absolues des différences entre chaque rapport 25 C_{Pt}/C_M mesuré localement et le rapport $[C_{Pt}/C_M]_m$ local moyen correspondant. On appelle ces valeurs les dispersions locales.

Selon l'invention, ladite dispersion est dite homogène, ce qui signifie que au moins 70%, de préférence au moins 80 %, des valeurs C_{Pt}/C_M ou C_{Pt}/C_X pour le lit de particules de catalyseur s'écartent d'au plus 30 % du rapport moyen local.

30 On dit alors que la dispersion locale correspond pour au moins 70 % des particules à un intervalle de confiance meilleur que 30%.

De préférence, ce critère d'homogénéité des dispersions locales est ramené de 30 %, à de préférence 20 %, avantageusement à 15 % voire 10 % et jusqu'à même 7 % voire 5 % (c'est-à-dire que les valeurs s'écartent d'au plus 20 % etc...).

Ainsi, en tout point du catalyseur, une variation de la teneur en élément M s'accompagne d'une variation contrôlée de la teneur en platine, de manière à ce que le rapport Pt/M reste dans une fourchette optimale. Cette approche permet à "l'effet bimétallique" de s'exprimer pleinement.

5 L'effet bimétallique correspond à la qualité de l'interaction entre le platine et le métal M, effet qui conditionne le niveau de performance du catalyseur.

Il existe fréquemment un rapport C_{Pt}/C_M optimal (rapport atomique ou en % pds) en 10 deçà duquel "l'effet bimétallique" est peu prononcé et au-delà duquel l'activité du catalyseur est diminuée par un excès de métal additionnel. Un tel optimum est également observé dans le cas des catalyseurs trimétalliques entre le métal noble et 15 le métal M. Pour bénéficier pleinement de l'effet bimétallique résultant de l'ajout d'un ou plusieurs métaux additionnels, il est important que les rapports C_{Pt}/C_M , déterminés localement sur chaque particule de catalyseur, varient aussi peu que possible autour d'une cette valeur optimale.

Un autre paramètre très important pour les performances catalytiques des catalyseurs, en particulier utilisés pour le réformage des essences et/ou la production 20 d'aromatiques, est la teneur en halogène (chlore), en particulier, la concentration locale en halogène par rapport à la concentration locale en métal noble. Il s'agit de l'effet bifonctionnel métal-acide.

En effet, l'halogène (chlore) est responsable de la fonction acide des catalyseurs qui 25 assume l'isomérisation et la cyclisation des paraffines C_6-C_{11} . Il existe pour chaque catalyseur, une teneur optimale en halogène (chlore). Pour des teneurs en chlore inférieures à cette teneur optimale, les catalyseurs souffrent d'un défaut d'activité en particulier pour ce qui concerne la déshydrocyclisation des paraffines P_7-P_8 . Pour des teneurs en chlore supérieures à cette teneur optimale, les catalyseurs présentent une 30 activité craquante excessive se traduisant par une production importante de fuel gaz C_3-C_4 , donc une chute des rendements essence. La concentration optimale en chlore dépend de la nature du support, de sa surface spécifique et de sa structure. Elle est souvent voisine de 1,0 % poids dans les catalyseurs commerciaux mais peut être significativement inférieure ou supérieure à cette valeur pour certains supports particuliers, ou en présence d'éléments dopants tels le silicium inclus dans le support.

Il en résulte que des rapports des concentrations locales C_{Pt}/C_X significativement différents du rapport local moyen se traduisent par des performances catalytiques médiocres.

5 Le plus souvent, le rapport C_{Pt}/C_M local ou le rapport C_{Pt}/C_X local est constant le long du diamètre de la particule de catalyseur. Le profil C_{Pt}/C_M en fonction du diamètre est alors un "profil plat" de même que C_{Pt} , C_M ou C_X (selon le cas) selon le diamètre. Le métal noble et/ou le métal M et/ou l'halogène est uniformément réparti dans la particule.

10 Pour une particule (bille de préférence) donnée, on peut déterminer les valeurs absolues des différences entre chaque rapport C_{Pt}/C_X déterminé localement et le rapport moyen $[C_{Pt}/C_M]_P$ ou respectivement $[C_{Pt}/C_X]_P$ dans la particule. On appelle ces valeurs la dispersion radiale dans une particule.

15 Selon l'invention, la dite dispersion est dite homogène sur chaque particules, ce qui signifie qu'au moins 70 % des valeurs, de préférence 80 %, s'écartent d'au plus 30 % de la valeur moyenne dans la particule.

De préférence, cette dispersion radiale est ramenée de 30 % à de préférence 20 %, avantageusement à 15 % voire 10 % et jusqu'à même 7 % ou mieux 5 %.

20 De la même façon que précédemment, on dit alors que la dispersion radiale correspond, pour au moins 70 % des particules, à un intervalle de confiance meilleur que 30 %.

25 Pour un lot de catalyseur donné (par exemple, pour une bonne représentativité, au moins 5 particules, au moins 30 mesures par particule) on peut déterminer les valeurs absolues des différences entre chaque rapport C_{Pt}/C_M ou C_{Pt}/C_X déterminé localement et le rapport moyen global $[C_{Pt}/C_M]_L$ ou respectivement $[C_{Pt}/C_X]_L$ dans le lot (moyenne de tous les rapports dans toutes les particules). On appelle ces valeurs la dispersion globale.

30 Selon l'invention, ladite dispersion est dite homogène, ce qui signifie qu'au moins 70% des valeurs, de préférences 80 %, s'écartent d'au plus 30 % de la valeur moyenne dans le lot (rapport moyen global).

35 De préférence, cette dispersion globale est ramenée de 30 % à de préférence 20 %, avantageusement à 15 % voire 10 % et jusqu'à même 7 % voire 5 %.

De la même façon que précédemment, on dit alors que la dispersion globale correspond, pour au moins 70 % des particules, à un intervalle de confiance meilleur que 30 %.

5 Il est également intéressant de préparer des catalyseurs possédant des concentrations C_{Pt} , C_M ou C_x au cœur et en périphérie différentes. Ces catalyseurs présentent des profils de répartition dits en "cuvette" ou "en dôme". Ces catalyseurs avec C_M ou C_{Pt} en cuvette ou dôme sont intéressants pour certaines applications où des effets de vitesse diffusionnelle des réactifs ou des produits au sein du catalyseur
10 sont recherchés.

Dans ce cas, la valeur du rapport $[C_{Pt}/C_M]_m$ moyen local varie en fonction du diamètre de la particule. Cette variation peut suivre sensiblement une courbe parabolique.

15 Un autre type de répartition est celle en croûte où le métal noble et/ou métal M sont répartis en surface.

D'une façon générale, le rapport cœur/bord des concentrations C_{Pt} , C_M ou C_x au centre et en périphérie des particules de catalyseur peut varier de 0,1 à 3.

20 Dans la variante préférée, le catalyseur contient au moins un métal M et le métal noble (Pt préféré) répartis uniformément dans la particule de catalyseur.

Selon une autre possibilité, le catalyseur contient au moins un métal M réparti
25 uniformément dans tout le catalyseur, le métal noble étant réparti en "cuvette". Dans une autre variante, au moins un métal M est réparti uniformément dans tout le catalyseur, le métal noble étant réparti en "croûte".

Avantageusement, dans les cas ci-dessus, le métal M est l'étain. De façon préférée,
30 le platine et l'étain sont répartis en cuvette.

Les figures 1 à 4 illustrent l'invention et l'art antérieur :

- . les figures 1A et 1B montrent des répartitions en cuvette ou en dôme (non attachées à des exemples),
- 35 . la figure 2 correspond à l'art antérieur,
- . les figures 3A, 3B, 4 et 5 correspondent à l'invention selon les exemples ci-après.

Le cas général décrit dans ce brevet est illustré par les figures 1A, 1B, 3A et 3B: au moins 70 % des valeurs C_{Pi}/C_M ou C_{Pi} , C_X pour le lit de particules de catalyseur s'écartent d'au plus 30 % du rapport moyen local correspondant le long d'un diamètre de particule.

5 Les valeurs C_{Pi}/C_M peuvent décrire une droite (cas des figures 3 correspondant aux catalyseurs B et C des exemples selon la présente invention), ou une parabole (répartition en « cuvette » ou en « dôme » des figures 1).

De façon très préférée, le catalyseur contient au moins un métal M réparti 10 uniformément dans tout le catalyseur, le métal noble étant réparti également uniformément dans la particule de catalyseur.

Dans une technique selon l'invention, le catalyseur est obtenu par imprégnation d'une solution organique d'au moins un composé dudit métal M, le volume de la solution 15 étant de préférence égal au volume de rétention du support ou en excès par rapport à ce volume. Le métal M est introduit sous la forme d'au moins un composé organique choisi dans le groupe formé par les complexes des métaux M et les hydrocarbylmétaux tels que les alkyles, les cycloalkyles, les aryles, les alkylaryles et les arylalkyles métaux. Après avoir laissé le contact entre le solide et la solution 20 d'imprégnation pendant plusieurs heures, le produit est ensuite séché. On termine habituellement par une calcination entre 300 et 600°C, de préférence en effectuant un balayage d'air durant plusieurs heures. Le solide obtenu est ensuite imprégné à l'aide d'une solution aqueuse ou organique d'au moins un composé de métal du groupe VIII, le volume de la solution étant de préférence en excès par rapport au volume de 25 rétention du support ou égal à ce volume. Après quelques heures de mise en contact, le produit obtenu est ensuite séché puis calciné sous air entre 300 et 600°C, de préférence en effectuant un balayage d'air durant plusieurs heures.

Dans une autre méthode selon l'invention, l'étain peut-être introduit lors de la 30 synthèse de l'alumine selon une technique de type Sol-Gel (coprécipitation). Par exemple, un gel mixte étain alumine peut être obtenu en hydrolysant une solution organique de $\text{Sn}(\text{OR})_4$ et de $\text{Al}(\text{OR}')_4$ dans un solvant tel ROH ou R'OH. R et R' peuvent désigner un groupement alkyl de type méthyl, éthyl, isopropyl, n-propyl, butyl, voire un groupement plus lourd, tel le n-hexyl. Le solvant alcoolique doit être 35 déshydraté de façon poussée avant l'introduction des alcoolates d'étain et d'aluminium. L'hydrolyse peut être obtenue par addition d'eau au mélange, ou par

addition d'un acide carboxylique anhydre suivie d'une étherification (solvolyse) progressive sous l'action de la chaleur. La seconde technique conduit en général à des oxydes mixtes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_x$ plus homogènes car elle conduit à une formation d'eau homogène et simultanée dans le mélange. La réactivité des alcoolates d'étain vis à vis de l'eau (hydrolyse) est en général supérieure à celle des alcoolates d'aluminium mais elle décroît avec la longueur de la chaîne alkyl R. On peut alors choisir des poids moléculaires des groupements R et R' tels que la réactivité des alcoolates d'aluminium et d'étain correspondants soient comparables. Ceci permet d'améliorer encore l'homogénéité de la répartition des métaux dans les gels mixtes obtenus.

5 L'étain et l'aluminium peuvent également être coprécipités en solution aqueuse, par exemple en dissolvant SnCl_2 et AlCl_3 en solution acidifiée par HCl, puis en versent la solution acide sous forme de microgouttes (brouillard, nébulisation) dans une solution d'eau dont le pH est compris entre 6 et 9.

10 Les métaux peuvent être introduits selon toutes les techniques connues de l'homme de l'art. L'introduction du métal additionnel peut être réalisée lors de n'importe quelle étape de fabrication du catalyseur, par exemple lors de la synthèse de l'alumine selon une technique de type sol-gel (coprécipitation) ou lors de la mise en forme du catalyseur (extrusion, oil-drop, ou toute technique connue).

15 Selon l'invention, le catalyseur décrit précédemment est mis en oeuvre dans les procédés de réformage des essences et de production d'aromatiques. Les procédés de réformage permettent d'augmenter l'indice d'octane des fractions essences provenant de la distillation du pétrole brut et/ou d'autres procédés de raffinage. Les

20 procédés de production d'aromatiques fournissent les bases (benzène, toluène et xylènes) utilisables en pétrochimie. Ces procédés revêtent un intérêt supplémentaire en contribuant à la production de quantités importantes d'hydrogène indispensable pour les procédés d'hydrogénéation et d'hydrotraitements de la raffinerie. Ces deux procédés se différencient par le choix des conditions opératoires et de la composition

25 de la charge, qui sont connues de l'homme du métier.

30 D'une façon générale, la charge typique traitée par ces procédés contient des hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques contenant de 5 à 12 atomes de carbone par molécule. Cette charge est définie, entre autres, par sa densité et sa composition pondérale. Cette charge est mise en contact avec le catalyseur selon la présente invention à une température comprise entre 400 et

35

700°C. Le débit massique de charge traitée par unité de masse du catalyseur peut varier de 0.1 à 10 kg/kg/h. La pression opératoire peut être fixée entre la pression atmosphérique et 4 MPa. Une partie de l'hydrogène produit est recyclé selon un taux de recyclage molaire compris entre 0.1 et 10. Ce taux est le rapport molaire débit d'hydrogène recyclé sur débit de charge.

5
Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1 (Comparatif)

10

Le catalyseur dit de référence ou catalyseur A est un catalyseur bimétallique Pt-Sn préparé suivant les techniques de l'art antérieur à partir de SnCl_2 , renfermant 0.25 % poids de platine, 0.14 % poids d'étain et 1.2 % poids de chlore. Le support est une alumine γ de surface spécifique de 210 m^2 par gramme. A 100 g de support alumine on ajoute 500 cm^3 d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et de chlorure stannique contenant 0.14 g d'étain. On laisse en contact 3 heures et on essore. On met alors le solide en contact avec 500 cm^3 d'un solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique contenant 0.25 g de platine. On laisse 3 heures en contact, on sèche 1 heure à 120°C puis on calcine pendant 2 heures à 500 °C.

15
20

EXEMPLE 2 (Selon l'invention)

Le catalyseur B de même composition est préparé par imprégnation d'un complexe organométallique d'étain. Une quantité de 100 g de support alumine est mise en contact avec 60 cm^3 d'une solution de n-heptane contenant 0.14 g d'étain sous la forme de tétrabutylétain $\text{Sn}(\text{Bu})_4$. Après 3 heures de réaction à la température ambiante, le solide est séché 1 heure à 120°C puis calciné à 500°C durant 2 heures. On met alors en contact 100 g de ce solide avec 500 cm^3 d'un solution aqueuse d'acide chlorhydrique et d'acide hexachloroplatinique contenant 0.25 g de platine. On laisse 3 heures en contact, on sèche 1 heure à 120°C puis on calcine pendant 2 heures à 500 °C.

EXEMPLE 3 (Selon l'invention)

35 Le catalyseur C est préparé par coprécipitation en solution aqueuse d'aluminium et d'étain suivie d'un dépôt homogène de platine. Il contient 0.25 %

poids de platine, 0.14 % poids d'étain et 1.2 % poids de chlore. Un hydroxyde mixte $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ est préparé par coprécipitation d'une solution de chlorure stannique et de chlorure d'aluminium à pH 8 en utilisant NH₄OH comme agent de précipitation. Le précipité est lavé à l'eau distillée et séché pendant 12h à 120°C. Il
5 est ensuite calciné à 530°C pendant 2 heures sous air à 500 ppm H₂O. Le platine est alors introduit sur 100 g de ce solide par mise en contact avec 500 cm³ d'une solution de toluène contenant 0.25 g de platine sous forme de bis acétylacétionate de platine. On laisse 3 heures en contact, on sèche 1 heure à 120°C puis on calcine pendant 2 heures à 500°C. On imprègne le solide pour une solution aqueuse d'HCl de façon à
10 ajuster la teneur en Cl sur le catalyseur à 1,2 %. Puis on sèche le solide obtenu et on calcine à 500°C pendant 2 heures.

EXEMPLE 4

15

Les concentrations locales en platine et en étain ont été mesurées par la technique de microsonde électronique pour les trois catalyseurs A, B et C. Les figures 2 (pour le catalyseur A) et 3A (pour le catalyseur B) et 3B (pour le catalyseur C) présentent la dispersion des rapports $C_{\text{Pt}}/C_{\text{Sn}}$ locaux autour de la valeur du rapport local moyen. Pour le catalyseur A, on se rend compte que seulement 49 % des points sont dans l'intervalle de confiance (Figure 2). Les catalyseurs B et C décrits dans la présente invention (Figures 3) permettent d'obtenir une dispersion des points nettement plus faible, respectivement 8 et 14 % des rapports $C_{\text{Pt}}/C_{\text{Sn}}$ locaux hors de l'intervalle de confiance.

25

EXEMPLE 5

La figure 4 illustre l'évolution des rapports de concentrations $C_{\text{Pt}}/C_{\text{Cl}}$ locaux le long du diamètre des particules du catalyseur B. On peut constater que 9 % des points sont en-dehors de l'intervalle de confiance.

EXEMPLE 6

35 Le catalyseur D contenant 0,3 % poids de platine et 0,32 % poids d'étain et de 1 % de chlore est préparé par imprégnation d'un complexe organométallique d'étain.

Une quantité de 100 g de support alumine est mise en contact avec 60 cm³ d'une solution de n-heptane contenant 0,32 g d'étain sous la forme de tétrabutylétain Sn (Bu)₄. Après 3 heures de réaction à la température ambiante, le solide est séché 1 heure à 120°C puis calciné à 500°C durant 2 heures.

5 Le platine est alors introduit sur 100 g de ce solide par mise en contact avec 500 cm³ d'une solution de toluène contenant 0,3 g de platine sous forme de bis acétylacétonate de platine. On laisse 3 heures en contact, on sèche 1 heure à 120°C puis on calcine pendant 2 heures à 500°C. On imprègne le solide par 600 cm³ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de façon à introduire 1 % pds Cl (par rapport 10 au catalyseur). On laisse 3 heures en contact, on essore, on sèche le solide 1 heure à 120°C et on calcine 2 heures à 500°C.

Les concentrations locales en platine et en étain ont été mesurées avec une microsonde électronique JEOL, temps de comptage 40s, sur 5 billes, 200 points.

La dispersion locale C_{Pt}/C_M (% atomique) est donnée figure 5, l'écart pour 70 15 % des valeurs est de 9 %.

En ce qui concerne la dispersion globale, l'écart pour 70 % des valeurs est de 11 %. Sur chacune des 5 billes, l'écart pour 70 % des valeurs correspondant à la dispersion radiale est respectivement de 9, 10, 11, 11, 12 %.

20

EXEMPLE 7

Les échantillons de catalyseurs A, B D et C dont la préparation a été décrite précédemment ont été testés en transformation d'une charge dont les caractéristiques 25 sont les suivantes :

| | | |
|---------------------------|-------|--------------------|
| masse volumique à 20°C | 0,753 | kg/dm ³ |
| indice d'octane recherche | ~ 60 | |
| teneur en paraffines | 49,4 | % volume |
| teneur en naphtènes | 35,1 | % volume |
| teneur en aromatiques | 15 ,5 | % volume |

Cette transformation est réalisée en présence d'hydrogène en respectant les conditions opératoires suivantes :

température 490 °C
pression totale 0,30 Mpa
débit de charge 2,0 kg par kg de catalyseur

Avant injection de la charge, les catalyseurs sont activés à haute température sous hydrogène pendant 2 heures. Les performances obtenues après 24 h de fonctionnement sont reportées dans le tableau ci-après.

5

| Echantillon | rendement reformat (% poids) | indice d'octane recherche | rendement aromatiques (% poids) | rendement C4- (% poids) |
|-------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| A | 89,2 | 101,2 | 70,3 | 7,0 |
| B | 90,7 | 103,7 | 72,6 | 5,3 |
| C | 90,5 | 103,5 | 72,8 | 5,6 |
| D | 90,9 | 103,7 | 73,3 | 5,1 |

Les performances catalytiques des catalyseurs B, C et D sont très nettement supérieures à celles du catalyseur A, aussi bien en ce qui concerne la quantité produite de reformat que de l'indice d'octane de ce reformat.

10

REVENDICATIONS

1 - Catalyseur comprenant au moins une matrice amorphe, au moins un métal noble,
5 au moins un métal additionnel M et au moins un halogène, et dans lequel, pour une particule de catalyseur,
 C_{Pt} est la concentration locale en métal noble,
 C_M est la concentration locale en métal additionnel M,
 C_X est la concentration locale en halogène,
10 catalyseur sous forme d'un lit homogène de particules de catalyseur dans lequel la dispersion locale de la valeur C_{Pt}/C_M ou C_{Pt}/C_X est dite homogène ce qui correspond, à ce que au moins 70 % des valeurs C_{Pt}/C_M ou C_{Pt}/C_X pour le lit de particules de catalyseur s'écartent d'au plus 30 % du rapport moyen local.

15 2 - Catalyseur selon la revendication 1, pour lequel, pour un lot de particules la dispersion globale de la valeur C_{Pt}/C_M ou C_{Pt}/C_X est dite homogène, ce qui correspond à ce que au moins 70 % des valeurs C_{Pt}/C_M ou C_{Pt}/C_X s'écartent d'au plus 30 % du rapport moyen global.

20 3 - Catalyseur selon la revendication 1, pour lequel, pour une particule de catalyseur, la dispersion radiale de la valeur C_{Pt}/C_M ou C_{Pt}/C_X est dite homogène, ce qui correspond à ce que au moins 70 % des valeurs C_{Pt}/C_M ou C_{Pt}/C_X s'écartent d'au plus 30 % du rapport moyen dans la particule.

25 4 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que il contient 0,01 - 2 % pds de métal noble, plus de 0,1 % à au plus 2 % pds de métal M et 0,1 - 15 % pds d'halogène.

30 5 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal noble est le platine.

6 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'halogène est le chlore.

35 7 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal additionnel M est choisi dans le groupe formé par l'étain, le germanium, le

plomb, le gallium, l'indium, le thallium, le rhénium, le manganèse, le chrome, le molybdène et le tungstène.

8 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est
5 choisi dans le groupe formé par les catalyseurs contenant Pt, Re, les catalyseurs
contenant Pt, Re, et In, les catalyseurs contenant Pt, Sn, les catalyseurs contenant
Pt, Re, W, les catalyseurs contenant Pt, Re, In, W , et les catalyseurs contenant Pt,
Sn, W.

10 9 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ratio entre les concentrations C_{Pt} ou C_M ou C_x au coeur du catalyseur et les concentrations respectives C_{Pt} ou C_M ou C_x à la périphérie du catalyseur, est de 0,1 à 3.

15 10 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que au moins un métal M est réparti uniformément dans tout le catalyseur, le métal noble étant réparti également uniformément dans la particule de catalyseur.

11 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que au moins
20 un métal M est réparti uniformément dans tout le catalyseur, le métal noble étant réparti en "cuvette".

12 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que au moins
25 un métal M est réparti uniformément dans tout le catalyseur, le métal noble étant réparti en "croûte".

13 - Catalyseur selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que le métal M est l'étain.

30 14 - Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il contient du platine et de l'étain répartis en cuvette.

15 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend comme métal noble du platine et de l'iridium.

16 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les valeurs s'écartent d'au plus 20%.

5 17- Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les valeurs s'écartent d'au plus 15%.

18 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les valeurs s'écartent d'au plus 10%.

10 19 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les valeurs s'écartent d'au plus 7%.

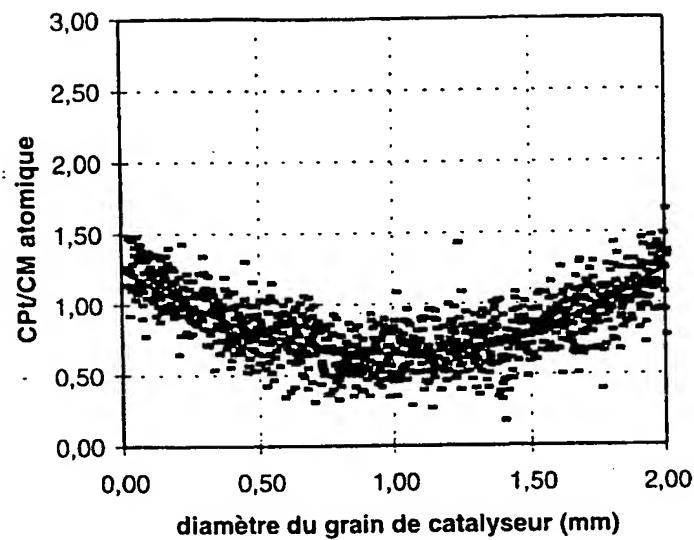
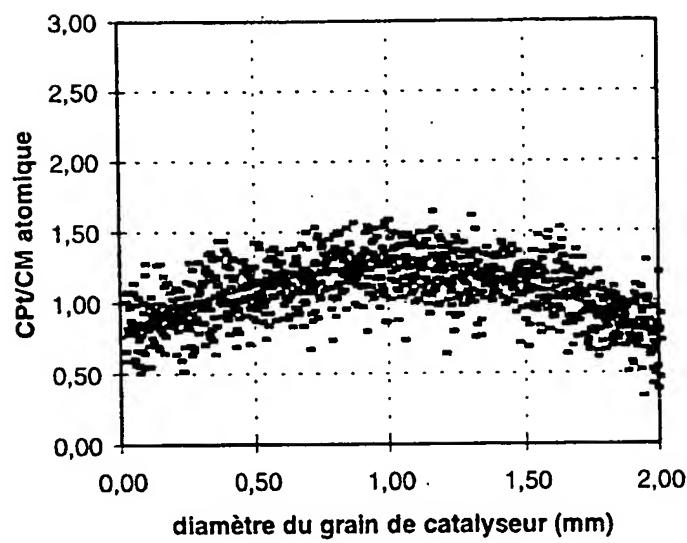
20 - Catalyseur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les valeurs s'écartent d'au plus 5%.

15 21 - Procédé de transformation des hydrocarbures en composés aromatiques avec un catalyseur selon l'une des revendications précédentes.

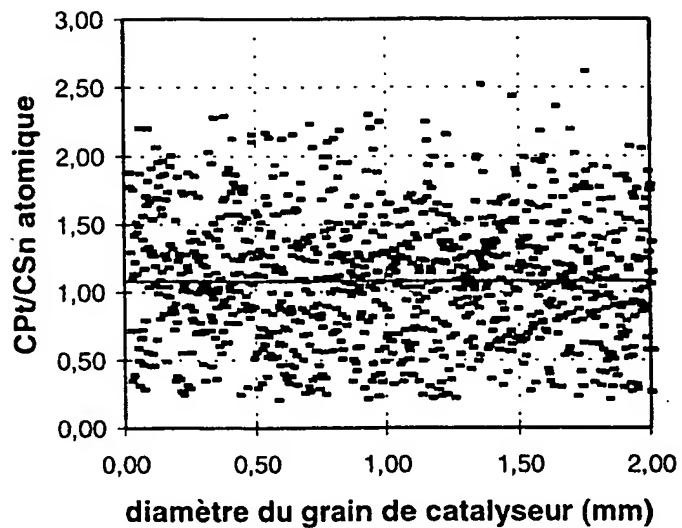
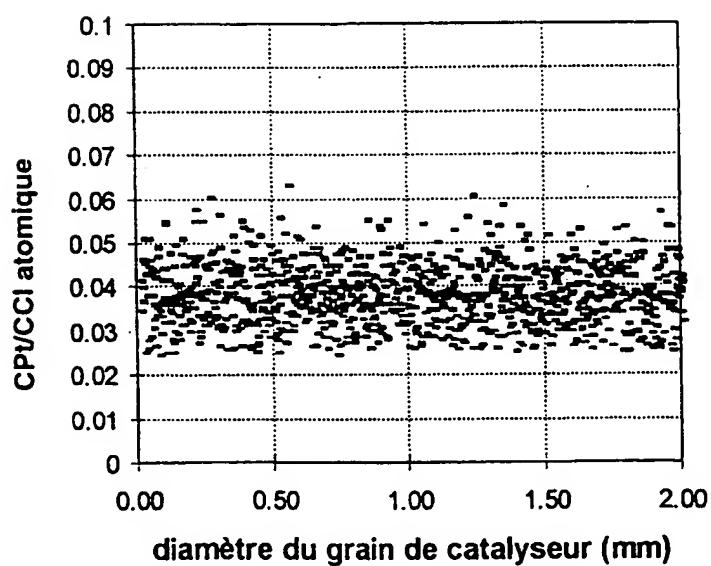
22 - Procédé selon la revendication 21 de reformage des essences.

20 23 - Procédé selon la revendication 21 de productions d'aromatiques.

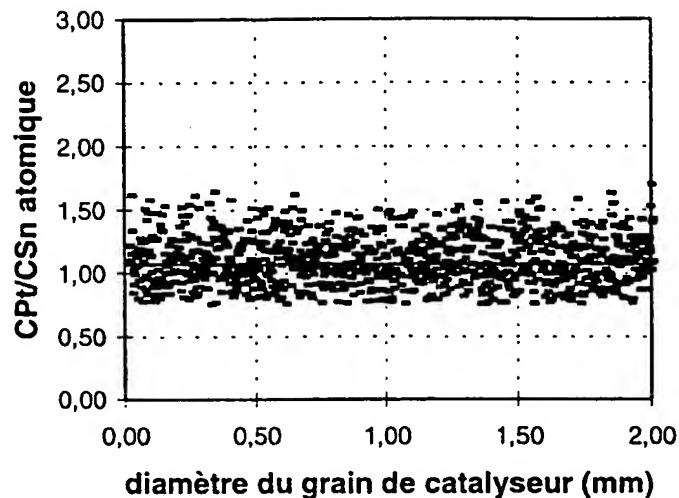
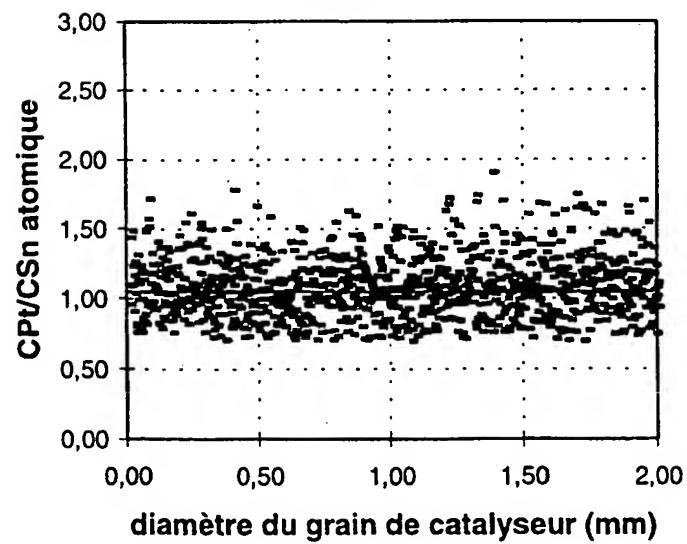
1/4

FIG.1A**FIG 1B**

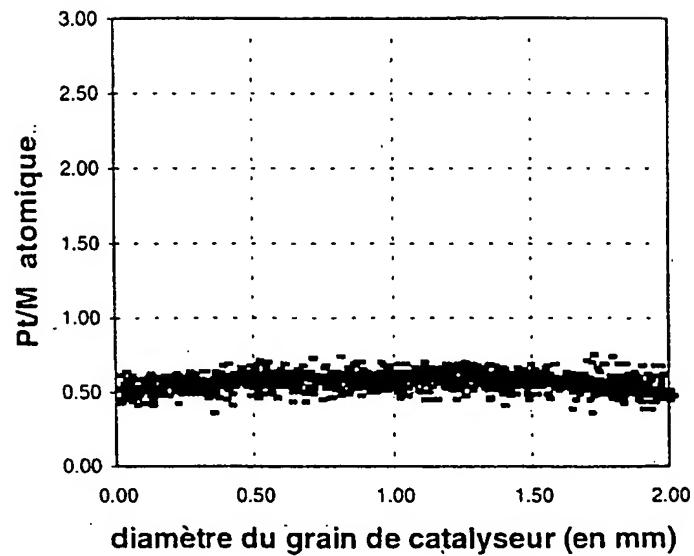
2/4

FIG.2**FIG.4**

3/4

FIG.3A**FIG.3B**

4/4

FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No
PCT/FR 98/02329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J23/56 C10G35/095

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | US 5 128 300 A (CHAO TAI-HSIANG ET AL) 7 July 1992 cited in the application see the whole document --- | 1-15 |
| A | EP 0 512 766 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 11 November 1992 see the whole document --- | 1-15 |
| A | EP 0 490 696 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 17 June 1992 see the whole document --- | 1-15 |
| A | WO 91 17825 A (ENGELHARD CORP) 28 November 1991 see claim 1 --- | 1-15 -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

| | |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
| 11 January 1999 | 19/01/1999 |
| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer |

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Michiels, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|-----------------|---------------------|
| Inte. | onal Application No |
| PCT/FR 98/02329 | |

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|------------------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 5 166 121 A (KHARE GYANESH P ET AL) 24 November 1992 see the whole document ----- | 1-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| | |
|-----------------|----------------------|
| Inte | ional Application No |
| PCT/FR 98/02329 | |

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|---|------------------|-------------------------|-----------|------------------|
| US 5128300 | A | 07-07-1992 | US | 4964975 A | 23-10-1990 |
| EP 0512766 | A | 11-11-1992 | CA | 2064520 A | 07-11-1992 |
| | | | JP | 5132679 A | 28-05-1993 |
| EP 0490696 | A | 17-06-1992 | CA | 2055929 A | 15-06-1992 |
| | | | JP | 4277592 A | 02-10-1992 |
| | | | US | 5269907 A | 14-12-1993 |
| | | | US | 5368720 A | 29-11-1994 |
| WO 9117825 | A | 28-11-1991 | CA | 2082430 A | 22-11-1991 |
| | | | EP | 0530275 A | 10-03-1993 |
| | | | US | 5166121 A | 24-11-1992 |
| | | | US | 5298154 A | 29-03-1994 |
| US 5166121 | A | 24-11-1992 | US | 5298154 A | 29-03-1994 |
| | | | CA | 2082430 A | 22-11-1991 |
| | | | EP | 0530275 A | 10-03-1993 |
| | | | WO | 9117825 A | 28-11-1991 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den. de Internationale No
PCT/FR 98/02329

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01J23/56 C10G35/095

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B01J C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisée)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| A | US 5 128 300 A (CHAO TAI-HSIANG ET AL) 7 juillet 1992 cité dans la demande voir le document en entier --- | 1-15 |
| A | EP 0 512 766 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 11 novembre 1992 voir le document en entier --- | 1-15 |
| A | EP 0 490 696 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 17 juin 1992 voir le document en entier --- | 1-15 |
| A | WO 91 17825 A (ENGELHARD CORP) 28 novembre 1991 voir revendication 1 --- | 1-15 |
| | | -/- |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11 janvier 1999

19/01/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Michiels, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

| | |
|-----------------|----------------------|
| De: | de Internationale No |
| PCT/FR 98/02329 | |

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| A | US 5 166 121 A (KHARE GYANESH P ET AL) 24 novembre 1992 voir le document en entier | 1-15 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der Je Internationale No
PCT/FR 98/02329

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|-----------|------------------------|
| US 5128300 | A | 07-07-1992 | US | 4964975 A | 23-10-1990 |
| EP 0512766 | A | 11-11-1992 | CA | 2064520 A | 07-11-1992 |
| | | | JP | 5132679 A | 28-05-1993 |
| EP 0490696 | A | 17-06-1992 | CA | 2055929 A | 15-06-1992 |
| | | | JP | 4277592 A | 02-10-1992 |
| | | | US | 5269907 A | 14-12-1993 |
| | | | US | 5368720 A | 29-11-1994 |
| WO 9117825 | A | 28-11-1991 | CA | 2082430 A | 22-11-1991 |
| | | | EP | 0530275 A | 10-03-1993 |
| | | | US | 5166121 A | 24-11-1992 |
| | | | US | 5298154 A | 29-03-1994 |
| US 5166121 | A | 24-11-1992 | US | 5298154 A | 29-03-1994 |
| | | | CA | 2082430 A | 22-11-1991 |
| | | | EP | 0530275 A | 10-03-1993 |
| | | | WO | 9117825 A | 28-11-1991 |